

⑤

Int. Cl. 2:

C 07 C 31/20

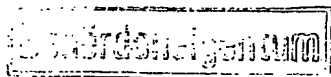
①⑨ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 D 307

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 55 617 A1



⑪

# Offenlegungsschrift 24 55 617

⑫

Aktenzeichen:

P 24 55 617.0-42

⑬

Anmeldetag:

23. 11. 74

⑭

Offenlegungstag:

26. 5. 76

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉔

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von Butandiol und/oder Tetrahydrofuran über die Zwischenstufe des  $\gamma$ -Butyrolactons

㉖

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

㉗

Erfinder:

Broecker, Franz Josef, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen;  
Schwarzmann, Matthias, Dipl.-Chem. Dr., 6703 Limburgerhof

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 24 55 617 A1

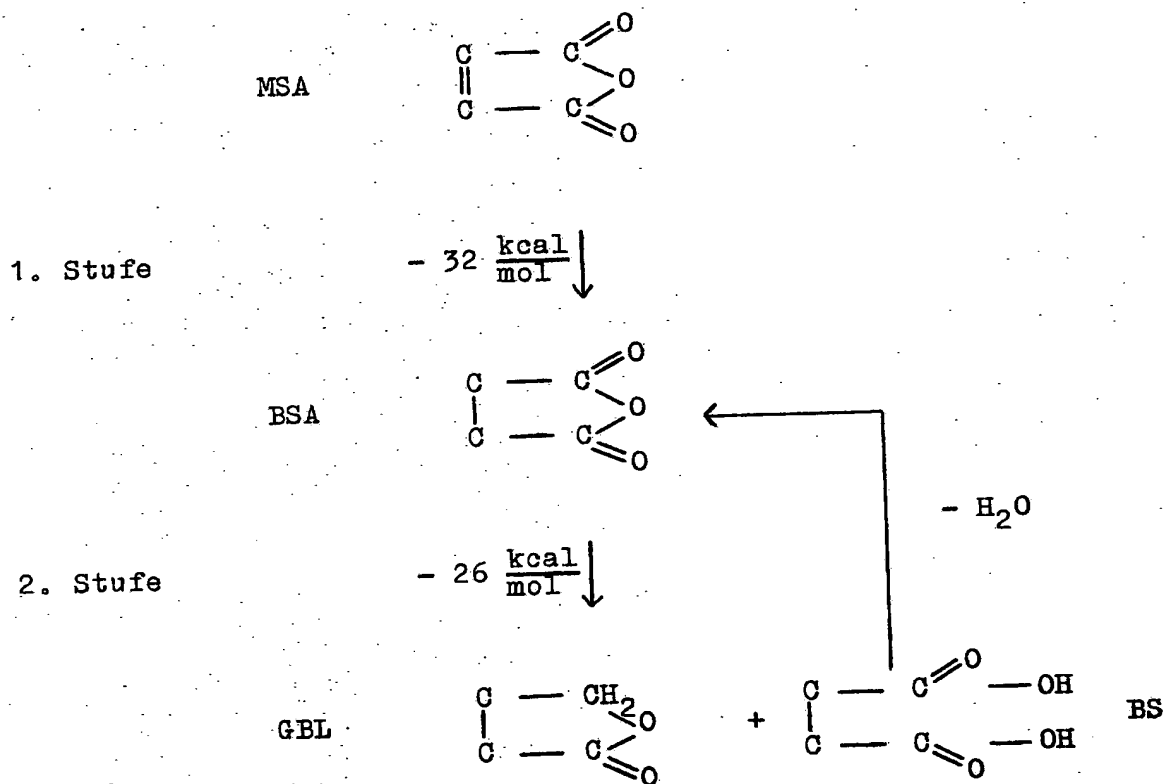
⊕ 5. 76 609 822/1057

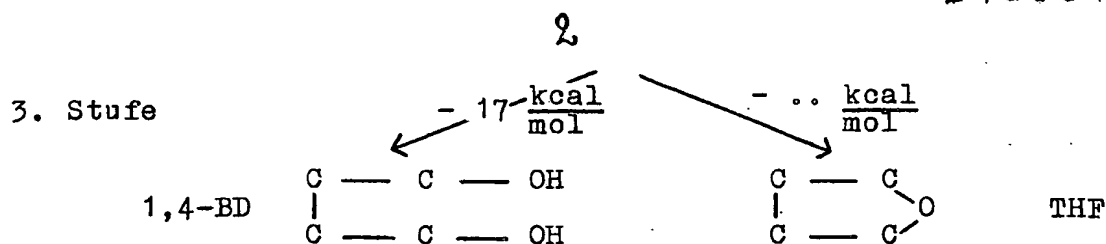
9/100

Best Available Copy

Verfahren zur Herstellung von Butandiol und/oder Tetrahydrofuran über die Zwischenstufe des  $\gamma$ -Butyrolactons

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Butandiol und/oder Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureanhydrid, wobei als Zwischenstufe gegebenenfalls Bernsteinsäureanhydrid und jedenfalls  $\gamma$ -Butyrolacton ("Butyrolacton") gebildet wird, nach dem Schema





Ein solches Verfahren ist grundsätzlich bekannt, u.a. aus den deutschen Offenlegungsschriften 1 593 073 und 1 901 870. Wie sich aus den praktischen Beispielen dieser Schriften ergibt, entstehen dabei jedoch - je nach dem gewählten Hydrierkatalysator - unterschiedliche Gemische von Zwischenprodukten und Endprodukten, z.B. Bernsteinsäure, Butyrolacton, Tetrahydrofuran, Butandiol, ferner Propanol und Butanol und außerdem polymere Ester der vorgenannten Verbindungen.

Es ist offensichtlich, daß Verfahren dieser Art nachteilig sind, da das Interesse an der Gewinnung möglichst einheitlicher und reiner Substanzen gewöhnlich überwiegt.

Die vorgenannten Offenlegungsschriften empfehlen suspendierte Katalysatoren auf der Grundlage von Nickel; es sind auch schon kupferhaltige Katalysatoren verwendet worden, wie z.B. die japanischen Patentveröffentlichungen 5 366/69 und 72 40 770 beschreiben, die allerdings in der Regel nur die Hydrierung des Butyrolactons zum Tetrahydrofuran bzw. Butandiol bewirken. Nach anderen Autoren (z.B. japanische Patentveröffentlichung 17 259/67 und 17 818/67) sind die oben mit 1 und 2 bezeichneten Hydrierungen mit bestimmten Kupferkatalysatoren möglich, wobei nach einem dieser Vorschläge in der Gasphase gearbeitet wird.

Obwohl der betrachtete Reaktionsverlauf schon oft untersucht wurde, ist bisher ein in kontinuierlich betriebener Anlage durchführbares, einheitlich verlaufendes Verfahren nicht bekannt:

Die Erfindung hat sich die Aufgabe gestellt, ein solches Ver-

fahren zu schaffen und geht von der Erkenntnis aus, daß ein Verfahren mit eindeutigem Reaktionsergebnis eindeutig verlaufende Zwischenstufen voraussetzt.

Das Verfahren der Erfindung umfaßt die folgenden Schritte:

- a) Man hydriert Maleinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von  $\gamma$ -Butyrolacton an einem fest angeordneten, Nickel enthaltenden Katalysator zu  $\gamma$ -Butyrolacton,
- b) entfernt das bei der Hydrierung gebildete Wasser in der Weise, daß man das Reaktionsgemisch dem Mittelteil einer Destillationskolonne zuführt und Wasser und  $\gamma$ -Butyrolacton einerseits und Bernsteinsäureanhydrid und  $\gamma$ -Butyrolacton andererseits gewinnt, Bernsteinsäureanhydrid und  $\gamma$ -Butyrolacton zurückführt und  $\gamma$ -Butyrolacton und Wasser durch Destillation trennt und
- c) überführt  $\gamma$ -Butyrolacton in an sich bekannter Weise an einem Kupfer enthaltenden Katalysator in Butandiol und/oder Tetrahydrofuran.

Zur sauberen Trennung der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid zu Bernsteinsäureanhydrid einerseits und von Bernsteinsäureanhydrid zu Butyrolacton andererseits verfährt man zweckmäßig in der in den vorgenannten deutschen Offenlegungsschriften beschriebenen Weise, wobei man die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid zum Bernsteinsäureanhydrid bei verhältnismäßig niedrigem Druck und verhältnismäßig niedriger Temperatur ausführt und die Hydrierung von Bernsteinsäureanhydrid zum Butyrolacton unter verhältnismäßig scharfen Bedingungen, d.h. bei verhältnismäßig hohem Druck und verhältnismäßig hoher Temperatur durchführt.

Während die bekannten Verfahren durch die Anwesenheit suspendierter Katalysatoren bei der Trennung der beiden Hydrierungsreaktionen erhebliche Schwierigkeiten haben, weil die Überführung der feststoffhaltigen Reaktionsprodukte der ersten Hy-

drierungsstufe in die Bedingungen höheren Drucks und höherer Temperatur technisch fast aussichtslos ist, gelingt ein solches Verfahren unter Verwendung fest angeordneter Katalysatoren wesentlich einfacher, da die zur Erzeugung des höheren Drucks der zweiten Stufe erforderlichen Pumpen unter diesen Bedingungen ohne weitere Voraussetzungen benutzt werden können.

Das Verfahren benützt dabei die aus den deutschen Offenlegungsschriften bekannte, aber dort nicht konsequent verfolgte Überlegung, die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureanhydrid zu Butyrolacton in Gegenwart von überschüssigem Butyrolacton auszuführen und - wenn als Rohstoff Maleinsäureanhydrid verwendet wurde - in zwei Stufen zu zerlegen; nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des schließlich gebildeten Butyrolactons in der Weise zurückgeführt, daß den beiden voraufgegangenen Hydrierungsreaktionen unterschiedliche Mengen an Butyrolacton zugeführt werden. Die Hydrierung des Bernsteinsäureanhydrids wird auf diese Weise in größerer Verdünnung vorgenommen als die Hydrierung des Maleinsäureanhydrids; 10 bis 50 %ige Lösungen von Bernsteinsäureanhydrid in Butyrolacton erweisen sich auf dieser Stufe des Verfahrensablaufs als zweckmäßige Konzentration.

Die definierte Anwesenheit von überschüssigem Butyrolacton neben gegebenenfalls nicht umgesetztem Bernsteinsäureanhydrid, freier Bernsteinsäure und Wasser schafft nun erfindungsgemäß die Möglichkeit, das bei der Hydrierung gebildete Wasser zu entfernen und gleichzeitig die in einer Nebenreaktion aus Bernsteinsäureanhydrid und Wasser gebildete Bernsteinsäure wieder in Bernsteinsäureanhydrid und Wasser zu verwandeln.

Man führt das erhaltene Reaktionsgemisch einer Destillationskolonne in der Weise zu, daß Wasser und ein Teil des Butyrolactons als Kopfprodukt und Bernsteinsäureanhydrid und der Rest des Butyrolactons als Sumpfprodukt erhalten werden; die zugeführte Bernsteinsäure wird dabei vollständig umgesetzt.

Das erhaltene Sumpfprodukt kann in einfacher Weise der Reaktion wieder zugeführt werden, wobei gegebenenfalls zusätzlich weiteres Butyrolacton zugefügt wird; das in der Dampfphase auftretende Wasser wird durch eine weitere Destillation vom gewünschten Butyrolacton getrennt, das seinerseits der Umsetzung zu Tetrahydrofuran bzw. Butandiol unterworfen werden kann.

Das nach der voranstehenden Beschreibung schließlich als einziges Produkt erhaltene Butyrolacton kann nun in an sich grundsätzlich bekannter Weise in Tetrahydrofuran oder Butandiol weiter überführt werden. Dabei ist es möglich, das eine oder andere Zielprodukt in jeweils überwiegendem bzw. ausschließlichem Maße zu bilden, wenn man entweder einen Kupfer und Zinkoxid bzw. Zinkhydroxid enthaltenen Hydrierkatalysator verwendet, wobei bevorzugt Butandiol zu gewinnen ist oder einen auf der Grundlage von Aluminiumoxid aufgebauten Kupferkatalysator benutzt und bevorzugt Tetrahydrofuran gewinnt.

Zu den verwendeten Katalysatoren und Verfahrensschritten ist im einzelnen das Folgende zu sagen: Die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureanhydrid wird erfindungsgemäß an einem fest angeordneten Nickelkatalysator durchgeführt; Nickelkatalysatoren, die sich zur Anordnung im Festbett eignen, sind im allgemeinen auf einem Träger wie Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Titandioxid, Zirkondioxid u.a. oder auch als trägerfreie Katalysatoren ausgebildet. Sie können übliche Aktivatoren und Desaktivatoren und sonstige Hilfsstoffe wie z.B. Graphit, Stearinsäure oder hydraulische Bindemittel enthalten. Ein besonders geeigneter Katalysator für das erfindungsgemäße Verfahren, bei dem die beiden Hydrierstufen unter verschiedenen Bedingungen stattfinden, ist z.B. in der DT-PS 2 024 282 beschrieben.

Zweckmäßig hält man bei der Hydrierung von Maleinsäureanhydrid eine Temperatur zwischen 100 und 200°, insbesondere 120 bis 180° ein und wendet einen Wasserstoffdruck von bis zu 300 bar, vorzugsweise bis zu 50 bar an.

6

Die Hydrierung von Bernsteinsäureanhydrid zu Butyrolacton wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100 bis 250°, insbesondere 120 bis 200°, durchgeführt und liegt im allgemeinen um 20 bis 50° über der jeweils für die vorhergehende Hydrierung gewählten Temperaturen. Dabei wird ein Druck im allgemeinen bis zu 300 bar, insbesondere zwischen 80 und 280 bar, zweckmäßig angewendet.

Die Auftrennung des bei der Hydrierung des Bernsteinsäureanhydrids anfallenden Reaktionsgemischs vollzieht sich erfindungsgemäß unter gleichzeitiger Anhydridbildung der mit entstandenen Bernsteinsäure durch Destillation; dies kann z.B. in einer Kolonne geschehen, die zweckmäßig eine Bodenzahl von 5 bis 20 besitzt; die Einspeisestelle für das Reaktionsgemisch befindet sich im allgemeinen zwischen dem 2. und 15. Boden. Auch durch Erhitzen des Gemisches in einem Rührkessel unter Rückfluß und Auskreisen des Wassers ist die Entwässerung möglich.

Das entwässerte Butyrolacton kann nun unmittelbar einer Feinreinigung unterworfen und somit gewonnen werden; gewöhnlich wird es jedoch in Butandiol-1,4 und/oder Tetrahydrofuran umgewandelt. Hierzu wird wenigstens eine weitere Hydrierungsstufe an das vorher geschilderte Verfahren angeschlossen, die die folgenden Besonderheiten aufweist: Wünscht man bevorzugt Butandiol zu gewinnen, so verwendet man im allgemeinen einen Kupferkatalysator, der außerdem Zinkhydroxid bzw. Zinkoxid enthält. Beispielsweise kann man geeignete Katalysatoren dadurch herstellen, daß man aus Kupfer und Zink enthaltenden Lösungen Mischkristalle fällt, die, kristallographisch betrachtet, dem Malachit  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  bzw. dem Zinkhydroxidcarbonat  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  angehören, diese Mischkristalle anschließend thermisch zersetzt und das Zersetzungsprodukt als solches oder nach geeigneter Verformung als Katalysator verwendet. Zweckmäßig enthalten derartige Katalysatoren auch geringe Mengen Aluminium; die Herstellung eines geeigneten Katalysators ist beispielsweise in der DT-OS 2 132 020 beschrieben.

Wünscht man bevorzugt Tetrahydrofuran zu erhalten, so wird erfindungsgemäß mit besonderem Vorteil ein Kupferkatalysator benutzt, der außerdem im wesentlichen Aluminiumoxid, gegebenenfalls in untergeordneten Mengen auch Magnesium und ähnliche Elemente enthält. Ein geeigneter Katalysator der Bruttozusammensetzung  $6 \text{ Cu O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  wird beispielsweise nach der Vorschrift in der DT-PS 2 024 282 erhalten.

Die Erfindung wird besonders deutlich anhand des beigegebenen Fließschemas:

Maleinsäureanhydrid (MSA) gelangt aus dem Vorratsbehälter B 1 in einen beheizten Rührkessel R 1 und wird hier in Butyrolacton (GBL) aufgelöst. Mittels der Pumpe P 1 wird die MSA-Lösung über einen Wärmetauscher W 1 in den 1. Hydrierreaktor C 1 gepumpt. Mittels der Kreislaufpumpe P 2 wird ein Teil des Reaktionsproduktes vom Abscheider A 1 aus im Kreis geführt. Auch der Wasserstoff wird über den Verdichter V 1 und den Wärmetauscher W 2 im Kreis geführt.

Mittels der Pumpe D 1 gelangt die Lösung von Bernsteinsäureanhydrid (BSA) in GBL über den Wärmetauscher W 3 in die zweite Hydrierstufe, die bei gegenüber der ersten Stufe erhöhtem Druck betrieben wird. Auch hier wird zur Wärmeabfuhr ein Teil der Flüssigkeit mittels der Pumpe P 3 im Kreislauf geführt. Wasserstoff gelangt über den Verdichter V 2 und den Wärmetauscher W 4 ebenfalls im Kreis zurück. Das Reaktionsgemisch gelangt dann in die Bernsteinsäurespaltung K 1, wobei GBL und Wasser am Kopf gewonnen und in der Kolonne K 2 getrennt werden. Über die Pumpe D 2 gelangt reines Butyrolacton in den Reaktor C 3. Hier wird unter Produktrückführung über P 6 zu Butandiol hydriert. Das Hydrierprodukt wird in der Vakuumdestillation K 3 destilliert und gelangt als reines Butandiol in den Behälter B 2. Bei der Herstellung von THF wird äußerlich genauso verfahren, jedoch der Katalysator verändert.

Ein großer Vorteil des Verfahrens besteht darin, daß an den mit



Doppelpfeilen gekennzeichneten Stellen a, b und c Reaktionsprodukt abgezogen oder auch Produkte zugeführt werden können. Bei a) kann man Bernsteinsäureanhydrid zusetzen bzw. gewinnen. Auch läßt sich das Verfahren zur Herstellung von Butyrolacton verwenden, wenn man an der Stelle c) Produkt abzieht. Durch diese Möglichkeit, an verschiedenen Stellen des Verfahrens Produkte einzuspeisen und Produkte abzuziehen, wird das Verfahren wirtschaftlich besonders interessant.

#### Katalysatorherstellung:

Für die Stufen 1 und 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens wird bevorzugt ein Katalysator eingesetzt, der aus dem Katalysatorvorläufer  $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  gewonnen wird. Dieser Katalysator zeigt schon bei tieferen Temperaturen eine wesentlich höhere Aktivität als handelsübliche Kontakte. Die Fahrweise bei Temperaturen unter  $200^\circ\text{C}$  verhindert aber weitgehend unangenehme Nebenproduktbildung.

Der Katalysatorvorläufer wird durch Fällung aus 1 bis 2 molarer wäßriger Nitratlösung mit 1 bis 2 molarer Alkalicarbonatlösung, vorzugsweise Natriumcarbonatlösung, bei Temperaturen zwischen  $50$  und  $95^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $80^\circ\text{C}$ , hergestellt. Der pH-Wert wird während der Fällung zwischen 5,0 und 8,0 gehalten. Nach der Fällung wird der Katalysatorvorläufer filtriert und gewaschen. Das gewaschene Produkt wird bei  $100$  bis  $150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei  $110^\circ\text{C}$ , getrocknet und anschließend bei Temperaturen zwischen  $300$  und  $600^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $350$  bis  $500^\circ\text{C}$ , kalziniert. Das kalzinierte Produkt wird nach Zusatz von 2 Gew. % Graphit zu Pillen verpreßt. Diese Pillen werden bei Temperaturen zwischen  $300$  und  $600^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei  $400$  bis  $450^\circ\text{C}$ , reduziert und anschließend passiviert.

#### Spezielle Angaben zur Katalysatorherstellung für die 1. und 2. Hydrierstufe

Zur Fällung der Verbindung  $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  werden folgende Lösungen hergestellt (Vorschrift 1):

Lösung 1:      279,4 kg  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und  
                 120,04 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

werden in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, so daß eine Lösung von insgesamt 640 l entsteht.

Lösung 2:      159,00 kg technische Soda

werden in  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, so daß 750 l Lösung entstehen (2 molar). Im Fällungsgefäß wird soviel Wasser vorgelegt, daß der Rührer vernünftig arbeiten kann. Beide Lösungen und die Wasservorlage werden getrennt auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt. Durch parallelen Zulauf der Lösungen 1 und 2 wird die Fällung bei einer Temperatur von  $80^\circ\text{C}$  und einem pH-Wert von 5,0 bis 8,0 durchgeführt. Der pH-Wert wird durch die Zulaufgeschwindigkeiten der Lösungen gesteuert. Nach beendeter Fällung wird noch 15 Minuten bei  $80^\circ\text{C}$  nachgerührt und dann abfiltriert. Der Niederschlag wird solange gewaschen, bis im Filtrat kein Nitrat mehr nachzuweisen ist. Zur Kontrolle wird eine Probe des Niederschlages röntgenographisch untersucht und festgestellt, ob der Katalysatorvorläufer in reiner Form entstanden ist. Die Menge des gewaschenen Niederschlages beträgt 600 bis 700 Liter. Der Filterkuchen wird bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet, wobei ca. 25 Gew. % Trockensubstanz resultieren (150 bis 175 kg).

Nach dem Trocknen wird der Katalysatorvorläufer 5 Stunden bei  $350^\circ\text{C}$  zum Oxidgemisch zersetzt. Die Zersetzung ergibt nochmals einen Gewichtsverlust von ca. 30 Gew. %, so daß man schließlich 100 bis 120 kg Kontaktmasse erhält. Das so erhaltene Produkt wird dann nach Zusatz von 2 Gew. % Graphit zu 5 x 5 mm-Pillen verpreßt. Diese Pillen werden mit reinem Wasserstoff bei  $450^\circ\text{C}$  reduziert und anschließend bei Zimmertemperatur im Stickstoffstrom, dem eine geringe Menge Luft zudosiert wird, passiviert. Die Dosierung der Luft erfolgt so, daß die Temperatur im Reaktor  $50^\circ\text{C}$  nicht überschreitet.

Herstellung eines Kupferkatalysators für die Hydrierung von GBL zu Butandiol (Vorschrift 2):

Zunächst werden für die Fällung folgende zwei Lösungen bereitet:

Lösung 1:     7,200 kg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$   
                  11,370 kg  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$   
                  1,473 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

werden in Wasser gelöst und zu 36 l Lösung aufgefüllt.

Lösung 2:     Aus 7,850 kg technischer Soda (wasserfrei) werden 37 l wäßrige Lösung bereitet.

Die Fällung erfolgt in einem Rührkessel, in dem 10 l Wasser von 80°C vorgelegt werden. Unter kräftigem Rühren wird durch parallelen Zulauf von Lösung 1 und 2 die Verbindung gefällt. Durch Einstellung der Zulaufgeschwindigkeiten wird während der Fällung ein pH-Wert von 7,0 in dem Fällungsgefäß eingestellt. Nach Beendigung der Fällung wird noch 15 Minuten nachgerührt und die entstandene Fällung dann abfiltriert und nitratfrei gewaschen. Der Filterkuchen wird bei 110°C getrocknet und anschließend bei 250 bis 270°C 5 Stunden kalziniert. Das erhaltene Produkt wird auf eine Korngröße unter 1 mm zerkleinert und nach Zusatz von 2 Gew. % Graphit zu 5 x 5 mm-Pillen gepreßt.

Kupferkatalysator für die Hydrierung von GBL zu THF (Vorschrift 3):

Als Katalysatorvorläufer dient die folgende Verbindung:  $\text{Cu}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ . Für die Fällung dieses Hydroxidcarbonats werden zunächst folgende Lösungen hergestellt:

Lösung 1:     23,200 kg  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$   
                  12,004 kg  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

werden in Wasser gelöst und zu 64 l Lösung aufgefüllt.

Lösung 2: 15,270 kg technischer Soda (wasserfrei) werden zu 72 l einer wäßrigen Lösung gelöst.

Gefällt wird in einem Rührkessel, in dem 20 l Wasser als Vorlage auf 80°C erhitzt werden. Lösung 1 und 2 werden ebenfalls auf 80°C erhitzt. Die Fällung erfolgt durch parallelen Zulauf der Lösung 1 und 2 in die gut gerührte Wasservorlage. Der Zulauf der Lösungen erfolgt über Rotameter und Ventile, mit denen die Zulaufgeschwindigkeiten so eingestellt werden, daß während der Fällung ein pH-Wert von 6,0 aufrecht erhalten wird. Nach Zulauf der Lösungen 1 und 2 wird mit Soda ein pH-Wert von 7,0 eingestellt und noch 15 Minuten nachgerührt. Der Niederschlag wird filtriert und nitratfrei gewaschen. Eine Probe des Niederschlages wird röntgenographisch untersucht. Der feuchte Filterkuchen dann bei 110°C getrocknet und anschließend 5 Stunden bei 300°C kalziniert. Nach Zusatz von 2 Gew. % Graphit wird dann das < 1,5 mm gebrochene Kalzinationsprodukt zu 5 x 5 mm-Pillen verpreßt.

#### Beispiel 1

Zur Durchführung des Verfahrens wurden 3 Reaktoren verwendet. Für die Hydrierung von MSA zu BSA wurde ein Reaktor mit dem eingangs beschriebenen Nickelkontakt gefüllt. Derselbe Kontakt wurde auch im 2. Reaktor für die Hydrierung von BSA zu BTL verwendet. Vor Beginn der Reaktion wurde der passivierte Kontakt in beiden Reaktoren mit Wasserstoff bei 200°C reduziert. Nach der Reduktion wurde Reaktor 1 mit einer 10 %igen Lösung von MSA in Butyrolacton beaufschlagt. Die Lösung wurde am Kopf des Reaktors über eine Flüssigkeitsverteilungsvorrichtung zugegeben, so daß eine möglichst gleichmäßige Flüssigkeitsbeaufschlagung gewährleistet war. Reaktor 1 wurde bei einem Druck von 5 bis 25 bar H<sub>2</sub> betrieben. Das Reaktionsgemisch wurde dann mittels einer Pumpe in den 2. Reaktor geleitet und hier unter erhöhtem Druck BSA zu GBL hydriert. In der Versuchsanlage wurde Wasserstoff nicht im Kreis gefahren, sondern als Abgas ständig eine bestimmte Menge ausgeschleust. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick

über die Versuchsergebnisse (RZA = Raum-Zeit-Ausbeute)

Tabelle 1

Reaktor I, MSA  $\longrightarrow$  BSA

Lösung	H <sub>2</sub> -Druck	Temp.	H <sub>2</sub> -Abgas	RZA
% MSA	bar	°C	Nl/h	$\frac{\text{kg BSA}}{\text{l Kat} \cdot \text{h}}$
10	5	150	200	0,550
10	25	150	200	0,830
10	5	180	200	0,670

Reaktor II, BSA  $\longrightarrow$  BTL

Lösung	H <sub>2</sub> -Druck	Temp.	H <sub>2</sub> -Abgas	RZA
	bar	°C	Nl/h	$\frac{\text{kg BTL}}{\text{l Kat} \cdot \text{h}}$
10	150	150	200	0,230
10	150	180	200	0,350
10	250	180	200	0,520

Das Produkt aus der 2. Hydrierstufe wird nun in einer Kolonne unter Rückfluß erhitzt und so die gebildete Bernsteinsäure zu Anhydrid und H<sub>2</sub>O zersetzt. Butyrolacton und Wasser werden am Kopf der Kolonne abgezogen und in eine 2. Destillationsstufe getrennt. Das erhaltene Butyrolacton wird in Butandiol gelöst und in der 3. Hydrierstufe zu Butandiol hydriert. Dazu wird der Rieselreaktor mit Katalysator der Vorschrift 2 gefüllt. Der Kontakt wird mit einem Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff (1 bis 2 Vol. % H<sub>2</sub>) bei Temperaturen von 150 bis 250°C reduziert. Nach der Reduktion wird im Rieselbetrieb analog den beiden anderen Hydrierstufen bei erhöhtem Druck hydriert. Die folgende Tabelle gibt die Raum-Zeit-Ausbeute an Butandiol bei verschiedenen Bedingungen wieder.

13

Lösung % GBL	H <sub>2</sub> -Partialdruck [bar]	Temp. °C	H <sub>2</sub> -Abgasmenge Nl/h	RZA kg BD/l Kat.h
10	250	170	200	0,410
30	250	180	200	0,900
40	150	175	200	0,508
20	150	195	200	0,550
20	150	170	200	0,360

Beispiel 2 (Teilreaktion)

In einen Hochdruckreaktor wurden 350 ml des Kupferkontaktes gemäß Vorschrift 3 eingefüllt und bei Temperaturen von 100 bis 200°C mit einem Stickstoff/Wasserstoffgemisch (98 % N<sub>2</sub>, 2 % H<sub>2</sub>) reduziert. In Sumpffahrweise wurde nun eine 10 %ige Lösung von Butyrolacton in Butandiol über den Kontakt geleitet und bei einem Wasserstoffdruck von 250 bar und Temperaturen zwischen 150 und 200°C hydriert. Die Katalysatorbelastung betrug 1 l Lösung pro Stunde, entsprechend 2,86 [l/l Katalysator · h].

Das Butyrolacton wurde dabei in Butandiol und THF umgewandelt. Die gebildete Menge THF ist stark von der Temperatur abhängig. In der Abb. 2 ist die THF-Menge in Gew. % in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Unter denselben Reaktionsbedingungen wurde auch der Kontakt nach Vorschrift 2 getestet. Bei Temperaturen unter 190°C wird mit diesem Kontakt Butandiol gebildet, während der THF-Gehalt des Reaktionsproduktes bei den angegebenen Temperaturen unter 0,1 % beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Butandiol-1,4 und/oder Tetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureanhydrid, wobei als Zwischenstufe gegebenenfalls Bernsteinsäureanhydrid und jedenfalls  $\gamma$ -Butyrolacton gebildet wird, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) Maleinsäureanhydrid bzw. Bernsteinsäureanhydrid in Gegenwart von  $\gamma$ -Butyrolacton an einem Nickel enthaltenden Katalysator zu  $\gamma$ -Butyrolacton hydriert,
  - b) das bei der Hydrierung gebildete Wasser in der Weise entfernt, daß man  $\gamma$ -Butyrolacton und Wasser von Bernsteinsäureanhydrid und gegebenenfalls Bernsteinsäure durch Destillation trennt, Bernsteinsäureanhydrid zurückführt und  $\gamma$ -Butyrolacton und Wasser durch Destillation trennt, sowie
  - c)  $\gamma$ -Butyrolacton in an sich bekannter Weise an einem Kupfer enthaltenden Katalysator in Butandiol und/oder Tetrahydrofuran überführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in an sich bekannter Weise die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid über Bernsteinsäureanhydrid zum  $\gamma$ -Butyrolacton in der Weise vorgenommen wird, daß bei verhältnismäßig niedrigem Druck und niedriger Temperatur Maleinsäureanhydrid zu Bernsteinsäureanhydrid und bei verhältnismäßig hohem Druck und hoher Temperatur Bernsteinsäureanhydrid in  $\gamma$ -Butyrolacton überführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupferkatalysator einen Kupfer und Zinkhydroxid bzw. Zinkoxid enthaltenden Hydrierkatalysator verwendet und bevorzugt Butandiol-1,4 gewinnt.

2455617

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kupferkatalysator einen Aluminium enthaltenden Kupferkatalysator verwendet und bevorzugt Tetrahydrofuran gewinnt.

Zeichn.

BASF Aktiengesellschaft

609822/1057



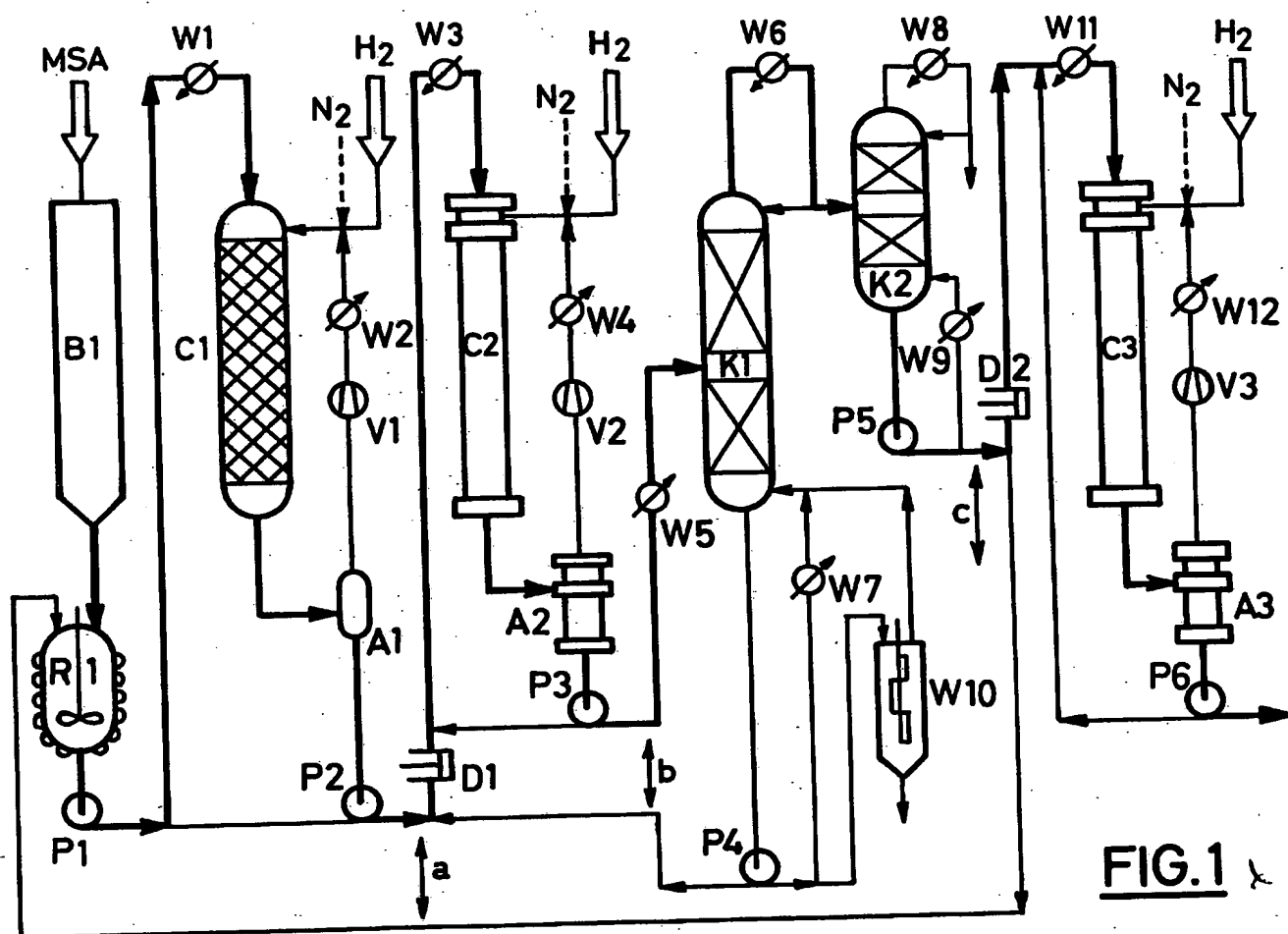


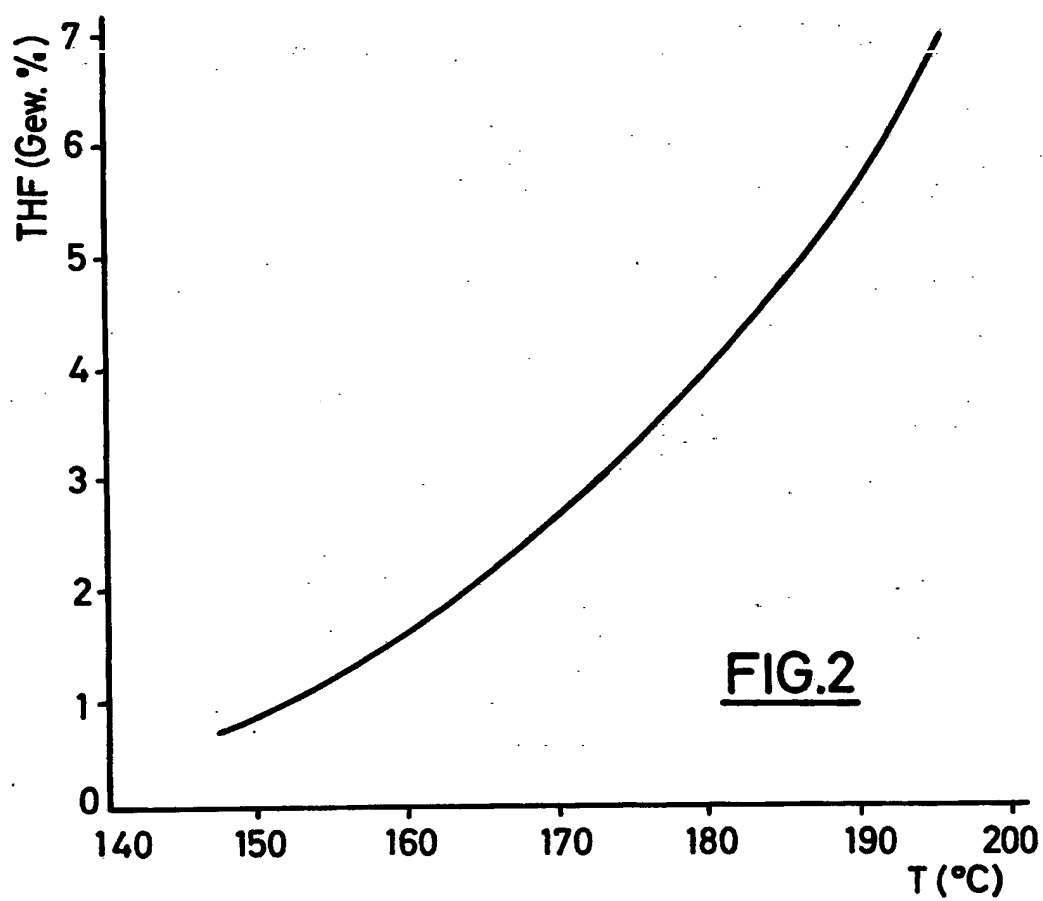
FIG. 1

C07C 31-20 AT:23.11.1974 OT:26.05.1976

609822/1057

297/74

16



609822/1057

297/74

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**